

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-045344

(43)Date of publication of application : 27.02.1987

(51)Int.Cl.

B01J 27/224  
B01J 32/00  
// B01D 53/36

(21)Application number : 60-185859

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL  
IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1985

(72)Inventor : FUKUDA KENZO  
TSUKADA KIYOTAKA

## (54) CATALYST CARRIER AND ITS PREPARATION

## (57)Abstract

PURPOSE: To enhance heat resistance and corrosion resistance, by imparting a three-dimensional reticulated structure to a crystal comprising silicon carbide and adjusting the physical properties of said crystal so that a fine pore volume is 0.2W2.0ml/g, a specific surface area is 3m<sup>2</sup>/g or more and average compression strength is 300kgf/cm<sup>2</sup> or more.

CONSTITUTION: A silicon carbide powder, wherein a specific surface area is 3m<sup>2</sup>/g or more and the sum total of contents of boron, aluminum and iron is 0.3wt% or less on an elemental basis, is molded into a desired shape. The resulting molded body is inserted in a heat resistant container and baked at 1,400W2,000° C in a non-oxidative atmosphere of which the gas partial pressure is held to at least 100 Pa or more. Subsequently, the baked one is further baked at the max. temp. of 1,600W2,000° C to prepare a catalyst carrier comprising a porous silicon carbide sintered body wherein a fine pore volume is 0.2W2.0ml/g, a specific surface area is 3m<sup>2</sup>/g or more and average compression strength is 300kgf/cm<sup>2</sup> or more.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-24636

(24) (44)公告日 平成6年(1994)4月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/224	A	9342-4G		
B 0 1 D 53/36	1 0 4	9042-4D		
B 0 1 J 32/00	A	7821-4G		
35/10	3 0 1	7821-4G		

発明の数 2 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願昭60-185859  
(22)出願日 昭和60年(1985)8月26日  
(65)公開番号 特開昭62-45344  
(43)公開日 昭和62年(1987)2月27日

(71)出願人 999999999  
工業技術院長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
(74)上記1名の復代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)  
(71)出願人 999999999  
イビデン株式会社  
岐阜県大垣市神田町2丁目1番地  
(74)上記1名の代理人 弁理士 小川 信一 (外2名)  
(72)発明者 福田 健三  
茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内  
(72)発明者 塚田 輝代隆  
愛知県名古屋市中区栄ノ口町2丁目34番地

審査官 小野 秀幸

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 触媒担体及びその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】主として炭化ケイ素よりなる結晶が三次元の網目構造をなし、開放気孔を有し、細孔容積が0.2 ~ 2.0 ml/gの範囲にあり、比表面積が3 m<sup>2</sup>/g以上で、かつ平均圧縮強度が300kgf/cm<sup>2</sup>以上である多孔質炭化ケイ素質焼結体の表面に、シリカ膜または／およびアルミナ膜の被覆を有しており、その比表面積が10m<sup>2</sup>/g以上である触媒担体。

【請求項2】細孔容積が0.2 ~ 2.0 ml/gの範囲にあり、比表面積が3 m<sup>2</sup>/g以上で、かつ平均圧縮強度が少なくとも300kgf/cm<sup>2</sup>である多孔質炭化ケイ素質焼結体の表面にシリカ膜または／およびアルミナ膜の被覆を有しており、その比表面積が10m<sup>2</sup>/g以上である触媒担体の製造方法であって、(1)比表面積が3 m<sup>2</sup>/g以上で、ホウ素、アルミニウムおよび鉄の含有量の合計が元素に換算して0.

2

3 重量%以下である炭化ケイ素粉末を所望の形状に成形する工程、(2)前記(1)の工程により得られた成形体を耐熱性の容器内に装入して、1400℃~2000℃の温度範囲内において少なくとも10分間、COあるいはN<sub>2</sub>の少なくともいずれかのガス分圧が100Pa 以上に維持された非酸化性雰囲気中で焼成する工程、(3)前記成形体を1600℃~2000℃の最高温度で焼成する工程、および(4)生成する焼結体にシリカ膜または／およびアルミナ膜を被覆する工程、のシーケンスからなる、多孔質炭化ケイ素質焼結体の表面にシリカ膜または／およびアルミナ膜の被覆を有する触媒担体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は高い強度、大きな比表面積と細孔容積を有する多孔炭化ケイ素質焼結体からなる触媒担体およびその製

造方法に関する。

〔従来技術〕

炭化ケイ素は高い硬度、優れた耐摩耗性、優れた耐酸化性、優れた耐蝕性、良好な熱伝導率、低い熱膨張率、高い耐熱衝撃性ならびに高温での高い強度等の化学的および物理的に優れた特性を有し、メカニカルシールや軸受け等の耐摩耗材料、高温炉用の耐火材、熱交換器、燃焼管等の耐熱構造材料、酸およびアルカリ等の強い腐蝕性を有する溶液のポンプ部品等の耐蝕性材料として広く使用可能な材料である。

一方、これらの性質を有する炭化ケイ素と、その結晶が形成する通気性を有するところの気孔、すなわち開放気孔とからなる多孔質炭化ケイ素質焼結体は、前記炭化ケイ素の特徴を生かして、高温雰囲気、酸化性雰囲気および/または腐蝕性雰囲気下における耐熱・耐蝕性物質分離材料として利用可能であり、例えば内燃機関の排気ガス、特にディーゼルエンジンの排気ガス等の高温気体中に含まれる微粒子カーボン等の微粒子物質の除去のために使用されるフィルターとして利用しうることが考えられる。

さらに、この多孔質炭化ケイ素フィルター表面に、酸化反応用触媒成分を担持せしめた場合には、可燃性のカーボン微粒子を燃焼せしめ、ガスに転化させることも可能で、この場合、この多孔質炭化ケイ素フィルターは、耐熱・耐蝕触媒としても機能することになる。

また最近、主として環境汚染防止の観点から、内燃機関やガスタービン用ボイラーなどの工業用燃焼装置、あるいは石油ストーブなどの民生用燃焼装置の分野において、低NOx燃焼技術の研究開発が行なわれており、その一つとして燃焼触媒を用いる触媒燃焼技術が注目を集めている。

この触媒燃焼技術の開発における最も重要な要素は、触媒の開発であり、触媒の開発においては活性な酸化反応用触媒物質の開発と並んで、活性成分を分散、担持するための担体の開発が極めて重要である。

燃焼触媒用担体においては、触媒表面で進行する燃焼反応、すなわち、酸化反応を迅速に生起せしめるために表面積が大きいことに加えて、発生する反応熱を有効に伝達、除去できるような良好な熱伝導度を有することおよび触媒細孔内の物質移動を有効に行なわせるために、ガス等の流体の通過抵抗が小さいこと、すなわち、細孔容積が大きいこと、さらに、成型体相互のぶつかり合いによるアブレイジョン、すなわち磨滅に強いことおよび成型体自身が十分の機械的強度を有すること、そして、これらの特性が長期間の使用に対して安定していることなど、多くの要求を満足することが必要である。

このような要件は、燃焼触媒のみならず、一般に反応熱の発生を伴う化学反応用の触媒担体、あるいは、高温で使用される触媒用の担体についても共通的にいえることである。

一方、多孔質炭化ケイ素質焼結体の製造方法としては、(1)骨材となる炭化ケイ素粒子にガラス質フラックス、あるいは粘土質などの結合材を加え成形した後、その成形体を前記結合材が溶融する温度で焼き固めて製造する方法、(2)粗大粒の炭化ケイ粗粒子と微細な炭化ケイ粗粒子を混合し成形した後、2000°C以上の高温で焼成して製造する方法、あるいは、(3)特開昭48-39515号の発明で開示されている炭化ケイ素粉に炭素粉を加え、または加えずに炭素質バインダーを加えると共に、この炭素粉及び焼成時に生成されるハインダーからの遊離炭素と反応する理論量のケイ素質粉を添加して形成し、しかる後、この成形体の炭素粉中で1900~2400°Cに加熱して成形体中の炭素分をケイ素化することを特徴とする均質多孔性結晶炭化ケイ素体の製造方法等が従来知られている。

しかしながら、上記(1)項のごとき結合材としてガラス質フラックス、あるいは粘土を加え製造した多孔質体の強度は、結合材が1000~1400°Cで溶融するため、多孔質体はこの温度域、特にガラス化転移温度付近で変形し、著しく強度が低下するだけでなく、耐薬品性、耐酸化性が要求される分野における使用がかぎられるという欠点がある。

一方、上記(2)項及び(3)項の方法で製造された多孔質体の構造をモデル的に図示すれば、図面に示すごとき構造のものであり、多孔質炭化ケイ素骨材1とその骨材を被覆して、骨材同志を結合する炭化ケイ素質結合材あるいは炭素質結合材2および間隙3とから構成される。

前記多孔質体の間隙3、すなわち開放気孔は殆んど成形時に骨材粒子の配置によって決定され、多孔質体の細孔容積は高々0.2 ml/gである。

また、多孔質体中の細孔容積を大きくしようとすると、骨材粒子となる粗大粒子を多く必要とし、その結果骨材粒子の接点数が少なくなり、多孔質体の強度は著しく低下し、しかも比表面積は0.5 m<sup>2</sup>/g以下で著しく小さいものになる。

一方、強度の高い多孔質体とするためには骨材の粒度配合を粗粒と中程度の粒子および/または微粒子と適度に混合し形成することが必要であり、その結果、多孔質体の細孔容積は高々0.1 ml/gで著しく小さく、極端な場合、一部の開放気孔が閉塞してしまう傾向がある。

このため、このような多孔質体を流体が通過する際の抵抗は著しく高くなり、物質分離用フィルターや、触媒担体等として利用する場合、著しく不利益となる。

したがって、触媒担体として好適な特性を有する炭化ケイ素質焼結体、すなわち、取扱いに容易な強度を有し、しかも細孔容積が0.2 m<sup>2</sup>/gより大きく、比表面積が3 m<sup>2</sup>/gよりも大きな多孔質炭化ケイ素質焼結体は存在しないのが現状である。

〔発明の目的〕

そこで本発明者らは、前記従来技術の欠点を解消し、

かつ改善して、耐熱触媒担体として必要な特性を有する多孔質炭化ケイ素質焼結体からなる触媒担体を供給することを目的として種々研究を重ねた結果、比表面積が大きく、特定の不純物成分の少ない炭化ケイ素粉末を出発原料とし、特定の雰囲気および温度範囲内で焼結することによって、比表面積および細孔容積の減少を抑え、しかも高い強度を有する多孔質炭化ケイ素質焼結体を生成させ、その多孔質炭化ケイ素質焼結体の表面に酸化物被膜を形成させることにより、触媒担体として利用する場合に必要な比表面積が大きくしかも活性な表面を有する酸化物被覆多孔質炭化ケイ素質焼結体からなる触媒担体を製造する方法を発明するに至った。本発明は上述のごとき酸化物被覆多孔質炭化ケイ素質焼結体からなる触媒担体及びその製造方法を提供することを目的としたものである。

#### 〔発明の構成〕

すなわち、本発明の触媒担体は、主として炭化ケイ素よりなる結晶が三次元の網目構造をなし、開放気孔を有し、細孔容積が0.2～2.0 ml/gの範囲にあり、比表面積が3 m<sup>2</sup>/g以上で、かつ平均圧縮強度が300kgf/cm<sup>2</sup>以上の多孔質炭化ケイ素質焼結体の多孔質炭化ケイ素質焼結体の表面に、シリカ膜または／およびアルミナ膜の被覆を有しており、その比表面積が10 m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とし、更に、その製造方法は、(1)比表面積が3 m<sup>2</sup>/g以上で、ホウ素、アルミニウムおよび鉄の含有量の合計が元素に換算して0.3重量%以下である炭化ケイ素粉末を所望の形状に成形する工程、(2)前記(1)の工程により得られた成形体を耐熱性の容器に装入して、1400℃～2000℃の温度範囲内において、少なくとも10分間COあるいはN<sub>2</sub>の少なくともいづれかのガス分圧が100 Pa以上に維持された非酸化性雰囲気中で焼成する工程、(3)前記成形体を1600℃～2000℃の最高温度で焼成する工程の、および(4)生成する焼結体にシリカ膜または／およびアルミナ膜を被覆する工程、シーケンスから構成される。

#### 〔実施例〕

以下本発明の詳細を説明するが、まず、本発明の触媒担体のベース物質は、主として炭化ケイ素よりなる結晶が三次元の網目構造をなし、開放気孔を有する多孔質炭化ケイ素質焼結体であって、その細孔容積が0.2～2.0 ml/gの範囲であることが必要である。

ここで、細孔容積は置換法により求めた値であり、その理由は、前記多孔質体の細孔容積が0.2 ml/gより小さいと、細孔内での物質移動が阻害され、触媒担体として利用する場合不利であり、また2.0 ml/gより大きいと、多孔質炭化ケイ素質焼結体の強度が低下し、実用上の取り扱いが困難となるためである。なかでも0.3～1.5 ml/gの細孔容積であることが触媒担体として良好な結果を期待することができる。

また、本発明の炭化ケイ素質焼結体の比表面積は、少な

くとも3 m<sup>2</sup>/gであることが必要であり、その理由は比表面積が3 m<sup>2</sup>/gよりも小さいと、触媒担体等としては実用に耐えないためである。なお、前記比表面積は窒素吸着によるBET法によって求められる値である。

さらに本発明の炭化ケイ素質焼結体の平均圧縮強度は少なくとも300kgf/cm<sup>2</sup>であることが必要である。その理由は平均圧縮強度が300kgf/cm<sup>2</sup>よりも小さいと、実用上の取り扱いが困難となるからであり、なかでも、前記炭化ケイ素質焼結体の平均圧縮強度は500kgf/cm<sup>2</sup>以上であることが、種々の形状を持った触媒担体として使用する上でより有利である。

次に、本発明の被覆多孔質炭化ケイ素質焼結体からなる触媒担体の製造方法について詳細に説明する。

本発明の製造方法は下記(1)、(2)および(3)の各工程のシーケンスからなるものである。

(1) 比表面積が3 m<sup>2</sup>/g以上で、ホウ素、アルミニウムおよび鉄の含有量の合計が元素に換算して0.3重量%以下である炭化ケイ素粉末を所望の形状に成形する工程。

(2) 上記(1)の工程により得られた成形体を耐熱性の容器に装入して、1400℃～2000℃の温度範囲内において、少なくとも10分間COあるいはN<sub>2</sub>の少なくともいづれかのガス分圧が100 Pa以上に維持された非酸化性雰囲気中で焼成する工程。

(3) 前記成形体1600℃～2000℃の最高温度で焼成する工程。

(4) 生成する焼結体にシリカ膜または／およびアルミナ膜を被覆する工程。

まず上記三工程によって細孔容積が0.2～2.0 ml/g、比表面積が3 m<sup>2</sup>/g以上、そして平均圧縮強度が300kgf/cm<sup>2</sup>以上である多孔質炭化ケイ素質焼結体からなる触媒担体を製造することができる。

本発明によれば、前記出発原料は、少なくとも3 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する炭化ケイ素粉末であることが必要であり、この理由は比表面積が3 m<sup>2</sup>/gより小さい出発原料を用いた成形体は、焼結の後、比表面積を増加させることが困難であり、少なくとも3 m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する炭化ケイ素質焼結体を得ることが困難となるからである。

また、出発原料として使用される炭化ケイ素は、α型、β型および／または非晶質炭化ケイ素のいずれも使用することができるが、なかでも大きな比表面積をもつ微粒子を安価に、しかも容易に製造できるβ型炭化ケイ素をより効果的に使用することができる。

また、本発明によれば、出発原料に含まれる炭化ケイ素粉末100重量%に対し、ホウ素、アルミニウムおよび鉄の含有量の合計が元素に換算して0.3重量%以下であることが必要である。

その理由は、前記ホウ素、アルミニウムおよび鉄の含有量の合計が元素に換算して0.3重量%より多いと、炭

10

20

30

40

50

化ケイ素粉末中に含有されている遊離炭素と相互作用によって焼結時に焼成収縮し易く、細孔容積が減少し、本発明の目的とする0.2ml/g以上の細孔容積を有する炭化ケイ素質焼結体を得ることが困難になるからである。

なお、上記炭化ケイ素粉末に5重量%以下の遊離炭素を含有させるべく炭素質物質を添加することができる。

上記遊離炭素は結晶粉の粗大化を抑制する作用を有しており、出発原料中に存在させることにより、炭化ケイ素結晶粒径を均一化し、比表面積の減少を抑制することが

できる上、比較的高強度の焼結体を得ることができる。また、上記遊離炭素の含有量を5重量%以下とする理由は、5重量%よりも多いと炭化ケイ素粉末粒子間に過剰の炭素が存在することになり、粒と粒との結合を著しく阻害するため、焼結体の強度が劣化するからである。

上記炭化物質としては、焼結開始時に炭素を存在させられるものであればよく、例えばフェノール樹脂、リグニンスルホン酸塩、ポリビニルアルコール、コンスターチ、糖類、コールタールピッチ、アルギン酸塩のような各種有機物質、あるいはカーボンブラック、アセチレンブラックのような熱分解炭素を有利に使用することができる。

本発明においては、前記成形体中に占める炭化ケイ素質は生成形態100容量%に対し、10~60容量%であることが好ましく、その理由は成形体中の炭化ケイ素質が10容量%よりも少ないと、前記炭化ケイ素質焼結体の強度が低下するからであり、60容量%より大きいと、前記炭化ケイ素質焼結体の細孔容積が0.2ml/g以下となるためであり、なかでも17~55容量%であることがより好ましい結果を与える。

本発明によれば、前記出発原料を所望される形状に成形する方法としては、セラミック業界において一般に使用されている従来形式の成形法、例えばダイプレス成形、射出成形、押出成形あるいは鑄込み成形等のいつでも適用可能であるが、量産性に富み、しかも生成形体の気孔率を容易に、しかも任意に変えることのできるダイプレス成形、射出成形、押出成形をより有利に適用できる。

そして、前記成形体中に占める炭化ケイ素質を10~60容量%とすべく、成形圧力および成形助剤の添加量を任意に選択することができる。

例えば、炭素ケイ素質の含まれる割合を小さくするには、成形圧を比較的小さくし、成形助剤の量を多くする方法を適用することができる。

また、本発明によれば、前記成形形体は1400℃~2000℃の温度範囲内において少なくとも10分間雰囲気中のCOあるいはN<sub>2</sub>の少なくともいずれかのガス分圧が100 Pa以上に維持された非酸化性雰囲気中で焼成されることが必要であり、その理由は上記温度雰囲気内において少なくとも10分間雰囲気中のCOあるいはN<sub>2</sub>の少なくともいずれか

のガス分圧を100 Pa以上とすることによって、ネックの成長を促進させ、かつ炭化ケイ素の焼結時における焼成収縮を効果的に抑制することができ、その結果、炭化ケイ素の結晶同志の接合強度が高くなり、高い強度を有する焼結体を得ることができ、しかも大きな細孔容積を得ることができるからであり、なかでも少なくとも30分間上記の雰囲気中で焼成されることがより好ましい。

また、本発明によれば、上記成形体を焼成雰囲気を制御することのできる耐熱性容器内に装入し、焼成することが有利である。

このように耐熱性の容器内に装入して焼成雰囲気を制御しつつ焼成することが有利である理由は隣接する炭化ケイ素の結晶同志の結合およびネックの成長を促進させることができるからである。

前述のごとく、耐熱性の容器内に生成形体を装入して焼成雰囲気を制御しつつ焼成することによって隣接する炭化ケイ素結晶同志の結合およびネックの成長を促進させることができる理由は、炭化ケイ素粒子間における炭化ケイ素の蒸発-再凝縮および/または表面拡散による移動を促進することができるためと考えられ、強度の高い炭化ケイ素質焼結体を得ることができる。

上記耐熱性の容器としては、黒鉛や炭化ケイ素などの材質のよびこれらと同等の機能を有するものを有利に使用することができる。

また、上記生成形体を焼成雰囲気を制御することのできる耐熱性容器中に装入して焼成することにより、焼成時における炭化ケイ素の揮散率を5重量%以下に制御することが有利である。

更に、本発明によれば、上記の成形体を1600℃~2000℃の範囲の最高温度で焼成することが必要であり、その理由は、焼成温度が1600℃よりも低いと粒子の成長が不十分であり、高い強度を有する焼結体を得ることが困難であり、2000℃よりも高い温度になると、炭化ケイ素の粒成長が非常に活発となり、粒子が粗大化するため、比表面積が著しく減少し、しかも分解が盛んになり、発達した炭化ケイ素結晶が逆にやせ細ってしまい、その結果、高い強度を持った焼結体を得ることが困難となるためであり、なかでも1700℃~1950℃の間で焼成することが好適である。

上記の方法によって製造された多孔質炭化ケイ素質焼結体は、耐熱、耐蝕性にすぐれ、かつアルミナや窒化ケイ素等の酸化物、窒化物系セラミックス多孔体に比べ2~4倍程度、ステンレス鋼S58Cとほぼ同程度の良好な熱伝導率を有している。

これらの特性は、燃焼触媒など高温条件下で使用され、かつ反応熱のすみやかな伝達及び除去を必要とする触媒の担体として使用した場合に効果的である。

このようにして得られた炭化ケイ素質焼結体の表面をシリカあるいは/およびアルミナ等の活性酸化物の薄膜で被覆することにより、触媒成分を担持分散させるに当っ

10

20

30

40

50

て好適な表面活性と、その焼結体の表面積よりもさらに大きな表面積を付与することができる。

炭化ケイ素質焼結体の表面に酸化物被膜を形成する場合、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 被膜単独の被覆のほか、シリカ被膜上にさらにアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等の酸化物被膜を形成させ、シリカ/アルミナ等の複合酸化物被膜を形成させる方法が、活性表面と大表面積を得るには好適である。

この場合、シリカ被膜は基体である炭化ケイ素質焼結体と化学的に強い結合を作るのできわめて安定性がよい。このようにして形成されたシリカ被膜はそれ自身アルミナ、チタニア ( $\text{TiO}_2$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) などの他の金属酸化物に対して強い親和性をもつので、このシリカ被膜上にさらにこれら別種の金属酸化物被膜を形成させることができる。

このようにして製造された酸化物被膜の多孔質炭化ケイ素質焼結体は、表面は触媒担体として好適なシリカ、アルミナ、チタニアなどと同等の特性を有し、同時にバルク特性としては、耐熱、耐蝕、良熱伝導性の炭化ケイ素の性質をもつことができ、上記触媒担体としてきわめて有効な素材となる。

次に、本発明を、本発明の各実施例およびその比較例について説明すると、まず、本発明の実施例1の出発原料として使用した炭化ケイ素粉末は、94.6重量%がβ型結晶で残部が実質的に2H型結晶よりなり、0.29重量%の遊離炭素、0.17重量%の酸素、0.03重量%の鉄、0.03重量%のアルミニウムを主として含有し、ホウ素は検出されなかった。

また、この原料粉末は0.28μmの平均粒径を有しており、その比表面積は18.7m<sup>2</sup>/gであった。

上記炭化ケイ素粉末100重量%に対し、ポリビニルアルコール5重量%、水300重量%を配合し、ボールミルの中で5時間混合した後乾燥した。

この乾燥混合物を適量採取して、顆粒化した後金属押し型を用いて50kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した結果、この生成形体のうち炭化ケイ素の占める割合は全体の42.9容量%であった。

上記の生成形体を耐熱性の容器である黒鉛製ルツボに装入し、タンマン型焼成炉を使用して1気圧の主としてアルゴンガス雰囲気中で焼成した。

昇温過程は450°C/時間で1400°Cまで昇温し、1400°Cから1600°Cまでの間を150°C/時間で昇温し、CO濃度を100Pa以下にした。

その後、最高温度1900°Cまで300°C/時間の割合で昇温し、最高温度で4時間保持した。

なお、1500°Cから1900°Cまでの温度範囲内でCO濃度が20分間300±50Paの範囲内になるようにアルゴンガス流量を適宜調整した。

得られた焼結体の密度は1.36g/cm<sup>3</sup>であり、細孔容積は0.42ml/g、比表面積は17.9m<sup>2</sup>/gであり、この焼結体の平均圧縮強度は1220kgf/cm<sup>2</sup>の高い値を有してい

た。

次に、上記実施例1に対比させるための比較例1にて、その出発原料として使用した炭化ケイ素粉末は、92.8重量%がβ型結晶で残部が実質的に2H型結晶よりなり、0.21重量%の遊離炭素、0.17重量%の酸素、0.05重量%の鉄、0.1重量%のアルミニウム、0.4重量%のホウ素を主として含有し、0.27μmの平均粒径を有する炭化ケイ素粉末であり、その比表面積は16.8m<sup>2</sup>/gであった。

10 この出発原料を用いて、実施例1と同様の方法で炭化ケイ素質焼結体を得たところ、焼結体の密度は1.97g/cm<sup>3</sup>であり、細孔容積は0.19ml/gであり、比表面積は1.8m<sup>2</sup>/gと著しく低いものであった。

次に、本発明の実施例2の出発原料として使用した炭化ケイ素粉末は、96.3重量%がβ型結晶であり、残部が実質的に2H型結晶よりなり、0.81重量%の遊離炭素、0.11重量%の酸素、0.01重量%のアルミニウムを主として含有し、鉄およびホウ素は検出されない原料粉末であった。

20 また、この粉末の平均粒径は0.15μmであり、比表面積は51.2m<sup>2</sup>/gであった。

この出発原料100重量%に対し、比表面積128m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック粉末2重量%、ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル0.4重量%、水20重量%およびメチルセルロース粉末200重量%を添加し、ニーダーによって加圧混練した後、押し出し圧力20kgf/cm<sup>2</sup>で押出成形を行い、径5mm、長さ5mmのペレットを成形した。この成形体の炭化ケイ素の占める割合は、25.3容量%であった。

30 上記の成形体を2°C/時間で300°Cまで脱脂を行った後、黒鉛製ルツボに装入し、タンマン炉を使用して1気圧の主としてアルゴンガス雰囲気中で焼成した。

その昇温過程は1400°Cまで250°C/時間で昇温し、1400°Cから1500°Cまでの間を60°C/時間で昇温し、CO濃度を100Pa以下にした。

その後、最高温度1750°Cまで900°C/時間で昇温し、1750°Cで10分間保持したが、1500°C以降の焼成過程での雰囲気はすべてN<sub>2</sub>濃度が500±100PaになるようにN<sub>2</sub>ガスを適宜注入した。

40 得られた焼結体の密度は0.77g/cm<sup>3</sup>であり、細孔容積は0.99ml/g、比表面積は38.1m<sup>2</sup>/gであり、この焼結体の平均圧縮強度は550kgf/cm<sup>2</sup>の高い値を有していた。

さらに、本発明の実施例3として、例えば国産のコロイダルシリカ(スノーテックス20、固形分濃度約20%)を蒸留水で2倍に希釈し、PH=10に調整した。

一方、実施例1において得られた多孔質炭化ケイ素質焼結体(比表面積17.9m<sup>2</sup>/g)を真空容器中に装入し、10<sup>-2</sup>mmHgで脱ガス処理した後、上記コロイダルシリカ溶液を同容器内に注入し、しかる後、大気圧までバージし

た。

バージ後、焼結体をコロイダルシリカ溶液から取出し、乾燥器中 100°C で乾燥した後、シリコニット炉に装入し、1400°C で、50重量%水蒸気-空気混合ガス 5 l / 分流通下で 5 時間保持し焼成した。

得られたシリカ被覆の多孔質炭化ケイ素質焼結体の重量増加は 13.5% であり、比表面積は 16.8 m<sup>2</sup> / g であった。電子顕微鏡観察により、炭化ケイ素表面に、0.3 μm の厚さでシリカ被膜が形成されていることが確かめられた。

また、本発明の実施例 4 として、例えば国産のアルミナゾル（アルミナゾル-1000、固形分濃度 10%）に蒸留水を加え、PH=4 に調整した。

一方、実施例 3 で得られたシリカ被膜の多孔質炭化ケイ素質焼結体（比表面積 16.8 m<sup>2</sup> / g）を、上記アルミナゾルに実施例 3 と同様の方法で真空含浸し、アルミナゾルから取出した後、乾燥気中で 50°C で乾燥した。

その乾燥体をエレマ炉中に装入し、空气中 500 °C で 2 時間保持して焼成した。

\* 得られたシリカ/アルミナ複合酸化物被覆の多孔質炭化ケイ素質焼結体の重量増加は 8.2%、比表面積は 52.5 m<sup>2</sup> / g であった。

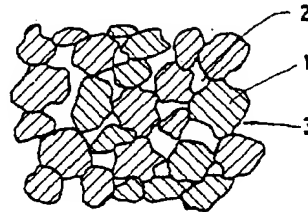
そこで、電子顕微鏡観察により、シリカ被覆多孔質炭化ケイ素質焼結体の表面に、0.15 μm の厚さでアルミナ被覆が形成されていることが確かめられた。

〔発明の効果〕

従って、本発明では、耐熱、耐蝕性で、かつ良熱伝導性の耐熱触媒として必要な特性を有する多孔質炭化ケイ素質焼結体の表面にシリカ膜または/およびアルミナ膜からなる酸化物被膜を形成させることにより、高い比表面積を付与できるのみならず、シリカおよびアルミナの有する触媒担体として好適な特性と、炭化ケイ素質焼結体の有する良好な耐熱性、耐蝕性、熱伝導性とを兼ね備えた優れた触媒担体を提供できる。

〔図面の簡単な説明〕

図面は多孔質体の構造をモデル的に図示した拡大図である。



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭50-26795 (J P, A)

特開 昭50-53290 (J P, A)

特開 昭62-4446 (J P, A)